

Corres. to EP 1044993A1

D2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319525

(P2000-319525A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|--------------------------------------|------------------------------|----------------|--|
| C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 L 101/00 | |
| C 0 8 F 2/38 | | C 0 8 F 2/38 | |
| 2/44 | | 2/44 | C |
| 4/40 | | 4/40 | |
| 289/00 | | 289/00 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 16 頁) 最終頁に続く | | | |
| (21) 出願番号 | 特願2000-115884 (P2000-115884) | (71) 出願人 | 591184459 |
| (22) 出願日 | 平成12年4月12日 (2000. 4. 12) | | ミシガン モルキュラー インスティテュ ト アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ ドランド, ウェスト セント アンドリュ ース ロード 1910 |
| (31) 優先権主張番号 | 0 9 / 2 9 0 0 5 5 | (72) 発明者 | ジョン シー. サーム |
| (32) 優先日 | 平成11年4月12日 (1999. 4. 12) | | アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッ ドランド, クランブルック 2320 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (U S) | (74) 代理人 | 100077517 |
| | | | 弁理士 石田 敬 (外4名) |

(54) 【発明の名称】 自然硬化型水系コポリマー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 揮発性の融合助剤を含まず、周囲条件下で自動酸化により硬化することのできる水系コーティング組成物で利用できる水性分散体を提供すること。

【解決手段】 ビニルモノマーの重合生成物であるコポリマーと、前記コポリマーの質量を基準にして約0. 5質量%～約50質量%の疎水性のエステル又は部分エステルと、を含む水性分散体であって、前記ビニルモノマーの約5質量%～約90質量%が乾性油酸及び不飽和 α , β -重合性不飽和カルボン酸とポリオールとの混合エステルから選ばれるものであり、前記疎水性のエステル又は部分エステルが乾性油酸とポリオールとの疎水性のエステル又は部分エステルである水性分散体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビニルモノマーの重合生成物であるコポリマーと、

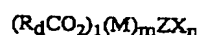
前記コポリマーの質量を基準にして約 0.5 質量%～約 50 質量%の疎水性のエステル又は部分エステルと、を含む水性分散体であって、前記ビニルモノマーの約 5 質量%～約 90 質量%が乾性油酸及び不飽和 α 、 β -重合性不飽和カルボン酸とポリオールとの混合エステルから選ばれるものであり、前記疎水性のエステル又は部分エステルが乾性油酸とポリオールとの疎水性のエステル又は部分エステルである水性分散体。

【請求項 2】 コポリマー分子の約 1%～約 80%が約 300～約 3,000 の分子量を有する請求項 1 記載の水性分散体。

【請求項 3】 コポリマーが約 75%以下のゲル含有率を有する請求項 1 記載の水性分散体。

【請求項 4】 混合エステルが一般式：

【化 1】



(式中、 R_d は少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合を含む構造体であって、 $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸から誘導されるものであり、 M は少なくとも 1 個の重合性炭素-炭素二重結合を含む部分であり、 X はヒドロキシル基、アシロキシル基、ハロゲン基、アルコキシル基又はカルボアルコキシル基であり、 Z は脂肪族又は脂肪族芳香族のヒドロカルビル又はヘテロヒドロカルビル基であって、 $1 + m + n$ のオープンバレンスを有するものであり、 l 及び m はそれぞれ最小値が 1 の正の整数であり、 n は 0 又は正の整数である) により表される請求項 1 記載の水性分散体。

【請求項 5】 ビニルモノマーの約 5%～約 95%がアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アルケン、重合性カルボン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジエン、スチレン系モノマー、ビニルカルボキシレートエステル及びハロゲン化ビニルからなる群から選ばれるモノマーから構成される請求項 1 記載の水性分散体。

【請求項 6】 ビニルモノマーの約 5%～約 95%がアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系モノマー及びビニルカルボキシレートエステルからなる群から選ばれるモノマーから構成される請求項 1 記載の水性分散体。

【請求項 7】 乾性油酸とポリオールの疎水性のエステル又は部分エステルがエチレングリコールと $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸のモノエステル及びジエステル並びに $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸のモノ-、ジ-及びトリグリセリドからなる群から選ばれる請求項 1 記載の水性分散体。

【請求項 8】 ビニルモノマーの重合生成物であるコポリマーと、

前記コポリマーの質量を基準にして約 0.5 質量%～約

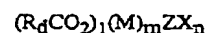
50 質量%の疎水性のエステル又は部分エステルと、乾燥触媒；を含むコーティング組成物であって、前記ビニルモノマーの約 5 質量%～約 90 質量%が乾性油酸及び不飽和 α 、 β -重合性不飽和カルボン酸とポリオールとの混合エステルから選ばれるものであり、前記疎水性のエステル又は部分エステルが乾性油酸とポリオールとの疎水性のエステル又は部分エステルであるコーティング組成物。

【請求項 9】 コポリマー分子の約 1%～約 80%が約 300～約 3,000 の分子量を有する請求項 8 記載のコーティング組成物。

【請求項 10】 コポリマーが約 75%以下のゲル含有率を有する請求項 8 記載のコーティング組成物。

【請求項 11】 混合エステルが一般式：

【化 2】



(式中、 R_d は少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合を含む構造体であって、 $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸から誘導されるものであり、 M は少なくとも 1 個の重合性炭素-炭素二重結合を含む部分であり、 X はヒドロキシル基、アシロキシル基、ハロゲン基、アルコキシル基又はカルボアルコキシル基であり、 Z は脂肪族又は脂肪族芳香族のヒドロカルビル又はヘテロヒドロカルビル基であって、 $1 + m + n$ のオープンバレンスを有するものであり、 l 及び m はそれぞれ最小値が 1 の正の整数であり、 n は 0 又は正の整数である) により表される請求項 8 記載のコーティング組成物。

【請求項 12】 ビニルモノマーの約 5%～約 95%がアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アルケン、重合性カルボン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジエン、スチレン系モノマー、ビニルカルボキシレートエステル及びハロゲン化ビニルからなる群から選ばれるモノマーから構成される請求項 8 記載のコーティング組成物。

【請求項 13】 ビニルモノマーの約 5%～約 95%がアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系モノマー及びビニルカルボキシレートエステルからなる群から選ばれるモノマーから構成される請求項 8 記載のコーティング組成物。

【請求項 14】 乾性油酸とポリオールの疎水性のエステル又は部分エステルがエチレングリコールと $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸のモノエステル及びジエステル並びに $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸のモノ-、ジ-及びトリグリセリドからなる群から選ばれる請求項 8 記載のコーティング組成物。

【請求項 15】 開始剤と、乾性油酸とポリオールの疎水性のエステル又は部分エステルと、還元剤と、酸化状態が可逆的に変わる化合物の存在下でビニルモノマーを重合させることを含む水性ポリマー分散体の製造方法。

【請求項 16】 重合が約 5℃～約 30℃の温度で行われる請求項 15 記載の方法。

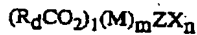
【請求項 17】 重合が連鎖移動剤の存在下で行われる請求項 15 記載の方法。

【請求項 18】 連鎖移動剤が、全モノマーの全質量を基準にして約 0.001～約 5 質量%の量で存在する請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】 ビニルモノマーの約 5 質量%～約 90 質量%が乾性油酸及び不飽和 α 、 β -重合性不飽和カルボン酸とポリオールとの混合エステルから選ばれる請求項 15 記載の方法。

【請求項 20】 混合エステルが一般式：

【化 3】



(式中、 R_d は少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合を含む構造体であって、 $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸から誘導されるものであり、 M は少なくとも 1 個の重合性炭素-炭素二重結合を含む部分であり、 X はヒドロキシル基、アシロキシル基、ハロゲン基、アルコキシ基又はカルボアルコキシ基であり、 Z は脂肪族又は脂肪族芳香族のヒドロカルビル又はヘテロヒドロカルビル基であって、 $1 + m + n$ のオープンバレンスを有するものであり、 1 及び m はそれぞれ最小値が 1 の正の整数であり、 n は 0 又は正の整数である) により表される請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】 ビニルモノマーの約 5～約 95%がアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アルケン、重合性カルボン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジエン、スチレン系モノマー、ビニルカルボキシレートエステル及びハロゲン化ビニルからなる群から選ばれるモノマーから構成される請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】 ビニルモノマーの約 5%～約 95%がアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系モノマー及びビニルカルボキシレートエステルからなる群から選ばれるモノマーから構成される請求項 20 記載の方法。

【請求項 23】 乾性油酸とポリオールとの疎水性のエステル又は部分エステルがコポリマーの質量の 0.5 質量%～約 30 質量%の量で存在する請求項 19 記載の方法。

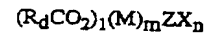
【請求項 24】 乾性油酸とポリオールとの疎水性のエステル又は部分エステルがエチレングリコールと $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸のモノエステル及びジエステル並びに $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸のモノ-、ジ-及びトリグリセリドからなる群から選ばれる請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】 ビニルモノマーの約 5 質量%～約 90 質量%が乾性油酸及び不飽和 α 、 β -重合性不飽和カルボン酸とポリオールの混合エステルから選ばれるビニルモノマーと、全モノマーの全質量を基準にして約 0.1～約 10 質量%の少なくとも 1 種の界面活性剤と、全モノマーの全質量を基準にして約 0.5～約 10 質量%の

還元剤と、全モノマーの全質量を基準にして約 0.001～約 1.5 質量%の酸化状態が可逆的に変わる化合物と、全モノマーの全質量を基準にして約 0.001～約 5 質量%の鎖調節剤と、全モノマーの全質量を基準にして約 0.5 質量%～約 30 質量%の乾性油酸とポリオールの疎水性のエステル又は部分エステルとを含むプレエマルジョンを調製し；前記プレエマルジョンを均質化し；温度を約 5℃～約 40℃に保ちながら遊離基開始剤を導入し；前記ビニルモノマーを重合させること；を含む水性分散体の製造方法。

【請求項 26】 混合エステルが一般式：

【化 4】



(式中、 R_d は少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合を含む構造体であって、 $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸から誘導されるものであり、 M は少なくとも 1 個の重合性炭素-炭素二重結合を含む部分であり、 X はヒドロキシル基、アシロキシル基、ハロゲン基、アルコキシ基又はカルボアルコキシ基であり、 Z は脂肪族又は脂肪族芳香族のヒドロカルビル又はヘテロヒドロカルビル基であって、 $1 + m + n$ のオープンバレンスを有するものであり、 1 及び m はそれぞれ最小値が 1 の正の整数であり、 n は 0 又は正の整数である) により表される請求項 25 記載の方法。

【請求項 27】 ビニルモノマーの約 5～約 95%がアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アルケン、重合性カルボン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジエン、スチレン系モノマー、ビニルカルボキシレートエステル及びハロゲン化ビニルからなる群から選ばれるモノマーから構成される請求項 26 記載の方法。

【請求項 28】 ビニルモノマーの約 5%～約 95%がアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系モノマー及びビニルカルボキシレートエステルからなる群から選ばれるモノマーから構成される請求項 26 記載の方法。

【請求項 29】 乾性油酸とポリオールとの疎水性のエステル又は部分エステルがエチレングリコールと $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸のモノエステル及びジエステル並びに $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸のモノ-、ジ-及びトリグリセリドからなる群から選ばれる請求項 28 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水分散性コーティング組成物の分野に関する。

【0002】

【従来の技術】 ラテックスコーティングは、往々にして低溶剤含有率、靱性、高分子量ポリマー、短い乾燥時間及び清浄化が容易といった利点を与える。しかしながら、乾性油及びそれらから誘導されるアルキド樹脂に関

係する都合のよい自動酸化的架橋機構を欠く。

【0003】アルキド樹脂は、一価又は多価アルコール、多塩基酸、及び乾性油グリセリド又は乾性油酸の重縮合により調製される。典型的には、乾性油グリセリド形態物をモノグリセリドに転化させ、次にそのモノグリセリドを酸又は酸無水物と反応させてアルキド樹脂を生成させる。そのような樹脂がコーティングとして適用される場合には、酸素への暴露によってポリマー主鎖は乾性油の重合を通じて架橋する。微量の特定の金属塩、例えばコバルトナフテネートの存在は、触媒としての作用を果たし、十分に速い硬化時間が得られる。アルキド樹脂ペイントから非常に硬く耐久性のあるコーティングが形成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のアルキド樹脂コーティングシステムは木材及び他の多孔質基材への良好な浸透を示す溶剤ベースの低分子量材料である。しかしながら、それらの高い揮発性溶剤含有率（VOC）のために、それらの使用はますます望ましくなくなっている。従来のアルキド樹脂コーティングシステムは、それらの長い乾燥時間の点でも望ましくない。

【0005】より環境上許容できるシステムを提供するために、アルキド樹脂が水分散性となるようにアルキド樹脂を変性させることに多大な努力が費やされてきた。アルキド樹脂とアクリル樹脂の双方の最良な特徴を併せ持たせる目的で、予め分散させたアルキド樹脂の存在下でのエマルジョン重合によりアクリル樹脂を形成させるハイブリッドシステム（hybrid system）は、注目を集めている1つの手法である。幾つかの場合において潜在的な利点を認識できるが、ハイブリッドシステムは概して成分間相互の不混和性を欠点として持ち、この不混和性が問題をはらむ場合がある。アルキド含有量が増加するにつれて、相分離及び曇りが非着色皮膜内に生じる。T. Nabuurs等, Prog. In Org. Coatings, 27, 163 (1996)を参照されたい。

【0006】プレエマルジョン（pre-emulsion）又はミニエマルジョン（mini-emulsion）重合に関して最近発表された方法（Schork等, J. Appl. Polym. Sci., 60, 2069(1996)及びE. M. S. van Hamersveld等, FATEPEC congr., 24, VOL D/247 (1998)）は、1段階で行われるが水性相へのビニルモノマーの拡散を必要としない点で従来のエマルジョン重合とは異なる。ミニエマルジョン重合の間に、ビニルモノマーを小さな均一な粒子として予備乳化させ、同時に疎水性成分を意図的に加える。この疎水性成分は、より水に溶解しやすいモノマーを、重合場である原粒子（original particles）内にとどめる。従って、従来のエマルジョン重合では起きていたような第2世代の粒子の生成は起こらない。すなわち、ミニエマルジョン重合によって、アルキド樹脂のような非常に水不溶性の化学種をより効率的に含めることができ

る。Schork等は、ビニルモノマー中のアルキド樹脂溶液への添加剤として高分子疎水性物質を使用した。この高分子疎水性物質は、界面活性剤水溶液に分散する。Van Hamersveld等は本質的に同じ手法を使用した。両方の場合において分散体は超音波又は高圧インピンジメントにより均質化された。

【0007】Schork等の重合は60℃以上で過硫酸塩により開始され、一方、van Hamersveld等の重合は30℃で酸化還元システムにより開始された。Schork等は、彼らのミニエマルジョン法が、アルキドに由来する乾性油構造中の二重結合の20～30%が重合に関与することに帰因して、共乳化したアルキド樹脂へのアクリルモノマーのグラフト化がもたらされることを示した。van Hamersveld等もグラフト化を報告している。Schork等及びvan Hamersveld等は共に、互いに不混和性のアクリルとアルキド樹脂のより均質なブレンドを主張しており、また、生成するラテックスが自動酸化的硬化（autooxidative cure）を経た皮膜を形成したと主張した。しかしながら、Schork等は、アルキド樹脂の量を増加するにつれて、皮膜に曇り及び不均質な部分が生じることを報告している。

【0008】ラテックスシステムに自動酸化的硬化を導くより直接的な手法は、本発明の発明者であるJohn C. Saamにより米国特許第5,750,751号に開示された。この特許には、水性エマルジョン重合を使用する、ビニルモノマーと、乾性油酸及び α 、 β -不飽和重合性カルボン酸のグリコール混合エステルとの共重合が記載されている。乾性油酸及び α 、 β -不飽和重合性カルボン酸のグリコール混合エステルはアクリレート官能基と乾性油官能基の両方を有し、Schork等又はvan Hamersveld等に記載のアルキド樹脂よりも反応性がかなり高い。また、アルキド樹脂中に存在するポリエステルセグメントのような不混和性に寄与する他の構成要素による乾性油官能基の希釈もない。従って、米国特許第5,750,751号に記載されている共重合体は不混和性に関わる問題もなく、透明な連続皮膜を形成し、乾性触媒の存在下で自動酸化的硬化を経験する。しかしながら、米国特許第5,750,751号に例示されているコーティング組成物は、一様に透明な連続皮膜が得られるように、全エマルジョンに対して9質量%又は固形分に対して18質量%の揮発性の凝集溶剤（coalescing solvent）、すなわち2-ブトキシエタノールを含む。揮発性の凝集溶剤はラテックス配合物に一般的に使用されており、過渡的可塑剤として作用することによって及びガラス転移温度を低下させて付着したばかりの皮膜の初期硬さを減少させることによって、均質皮膜形成を促進する。Clarke等, Waterborne Coatings and Additives, D. R. Kasa 及びW. D. Davies編集, The Royal Society of Chemistry, Publ. No. 195, 1995, page 18を参照さ

りたい。

【0009】しかしながら、より環境に優しいコーティングシステムが望ましい場合には、凝集剤の使用は許容されない。米国特許第 5,750,751 号に例示されているコーティング組成物は、エマルジョン共重合が 60℃を超える温度で行われる場合に、均質な透明連続皮膜を得るには、凝集剤を含む必要がある。高いゲル含有量は、おそらくコポリマー鎖から出ている乾性油構造体の 2 重結合を通じてのグラフト化及び共重合をもたらし副反応によるものであろう。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、揮発性の融合助剤を含まず、周囲条件下で自動酸化によりキュア（cure）及び硬化（hardening）することのできる水系コーティング組成物で利用できる水性分散体を提供する。

【0011】この水性分散体は、ビニルモノマーの重合生成物であるコポリマーと、前記コポリマーの質量を基準にして約 0.5 質量%～約 50 質量%の疎水性エステル又は部分エステルと、を含み、前記ビニルモノマーの約 5 質量%～約 90 質量%が乾性油酸及び不飽和 α, β -重合性不飽和カルボン酸の混合エステルから選ばれるものであり、前記疎水性エステル又は部分エステルが乾性油酸とポリオールとの疎水性のエステル又は部分エステルである。

【0012】本発明は、開始剤、乾性油酸とポリオールの疎水性のエステル又は部分エステル、還元剤並びに可逆的に酸化状態が変わる化合物の存在下でビニルモノマーを重合させることにより水性ポリマー分散体を製造する方法にも関する。

【0013】

【発明の実施の形態】ビニルモノマーと乾性油酸及び重合性不飽和酸の混合エステルであるモノマーとのコポリマーの水性分散体は、低温での遊離基エマルジョン重合により調製される。これらのモノマーをミニエマルジョン（mini-emulsion）として予備乳化し、より親水性の高いモノマーを保持する疎水性添加剤は Schork 等のポリマー疎水性物質又は van Hamersveld 等の揮発性ヘキサデカンではなく乾性油酸のカルビノールエステルである。

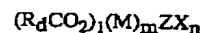
【0014】本発明の水性分散体は、水性媒体中に懸濁した粒子が 5,000 ナノメートル未満の平均直径を有する水系分散体を意味する。本発明の目的に対し、水性分散体には溶液及びエマルジョンが包含される。この区別は懸濁粒子の直径に依存し、水溶液は約 20 ナノメー

トル未満の平均粒度を有する。しかしながら、ここで注目するものはエマルジョン及びそれらから得られるラテックスコーティング組成物である。本明細書において、エマルジョンは水性分散体であり、この水性分散体は界面活性剤により通常安定化されており、約 20 ナノメートル～約 2,000 ナノメートルの平均粒径を有する。本明細書において使用する場合に、ラテックスは、特定の用途において有用であるように、特別に作り上げられた又は例えば乾燥触媒（drying catalyst）、充填剤、顔料、殺カビ剤等の添加剤を配合したエマルジョンである。従来の技術の項で述べたように、ミニエマルジョン重合は、遊離基開始に先立ってモノマーの均質化された水性エマルジョンを形成し、原粒子内に重合場を固定するために疎水性成分を油相中に含める、すなわち従来のエマルジョン重合におけるような第 2 世代の粒子の形成がほとんど又は全く起こらない重合又は共重合である。

【0015】本発明のコポリマーを調製するために使用できる適切な混合エステルは一般式：

【0016】

【化 5】

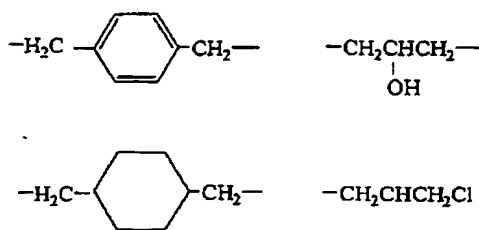


【0017】により表される。この式中、 R_d は少なくとも 1 個、好ましくは 1 個よりも多くの炭素-炭素二重結合を含む構造体であって、例えばオレオステアロイル、リノレオイル、リノレノイル、オレオイル、アラキドノイル等の $C_{10} \sim C_{24}$ 乾性油酸から誘導されるものであり、単一要素として存在するか又はアミニ油、キリ油、ダイズ油、メンヘーデン油、タル油、脱水ヒマシ油等の加工から生じる天然由来の組み合わせで存在する。

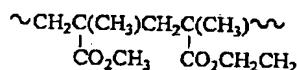
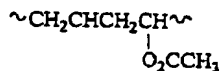
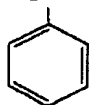
これらの酸において又は天然由来のエステル誘導体において、 R_d は、空気への暴露によってヒドロペルオキシ構造を形成でき、このヒドロペルオキシ構造はその後、特定の金属塩により触媒されると開裂して遊離基 $RO\cdot$ 及び $HO\cdot$ を形成する。 Z は脂肪族又は脂肪族芳香族のヒドロカルビル又はヘテロヒドロカルビル基であって、 $1+m+n$ のオープンバレンス（open valence）を有するものであり、 l 及び m はそれぞれ最小値が 1 の正の整数である。 X はヒドロキシル基、アシロキシル基、ハロゲン基、アルコキシル基又はカルボアルコキシル基であり、 n は 0 又は正の整数である。 Z の例として次のものが挙げられる。

【0018】

【化 6】



【化7】

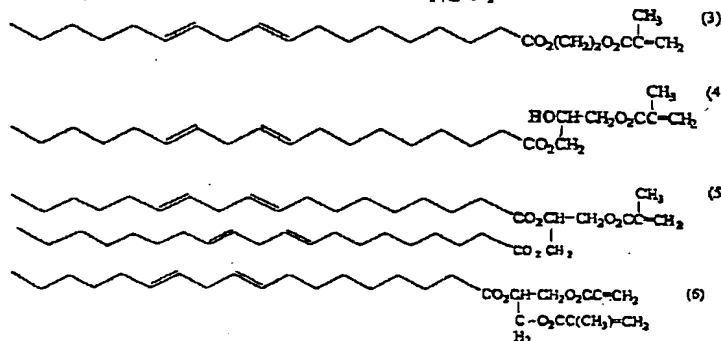


20

【0022】二相法により調製される混合エステルの特
 例には次に示すものがある。

【0023】

【化8】



【0025】本発明のコポリマーを調製する際に使用できるビニルモノマーとしては、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレ

ート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルアクリレート、デシルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート及びヒドロキシプロピルメタクリレート；アルカン、例えばエチレン及びプロピレン；並びに重合性カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン

酸及びフマル酸が挙げられる。使用できる他の適切なビニルモノマーの例としては、アクリルアミド；アクリロニトリル；ジエン、例えば 1, 2-ブタジエン、1, 3-ブタジエン及びクロロブレン；1, 3, 5-ヘキサトリエン；スチレンモノマー、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン；ビニルカルボキシレートエステル、例えばビニルアセテート；ビニルパーサテート；ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル及び塩化ビニリデン等が挙げられる。好ましいビニルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、脂肪族又は芳香族アルコールのアクリル酸及びメタクリル酸エステル、スチレン、置換スチレン、酢酸ビニル並びに他のビニルカルボン酸エステルが挙げられる。

【0026】ミニエマルジョン重合の間により水溶性の高いモノマーを保持して重合場を固定することに使用される疎水性成分は乾性油酸とポリオール疎水性のエステル又は部分エステルである。疎水性のエステル又は部分エステルを形成するために使用される乾性油酸は、概して前述の混合エステルを調製するために使用されるものと同じである（例えば C_{10} - C_{24} 乾性油酸）。乾性油酸とポリオールの適切な疎水性のエステル又は部分エステルとしては、エチレングリコールと C_{10} - C_{24} 乾性油酸のジエステル、並びに C_{10} - C_{24} 乾性油酸のモノ、ジ-及びトリグリセリドが挙げられる。ミニエマルジョン重合の間に重合場を固定するために使用される疎水性成分を形成することに使用できるポリオールの例としては、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール等が挙げられる。乾性油酸とポリオールの疎水性エステルの具体例としては、エチレングリコールと、ダイズ油酸、アマニ油、タル油酸等のモノエステル及びジエステル、並びにダイズ油酸、アマニ油酸、タル油酸、脱水ヒマシ油酸及びリノール酸部分エステルのモノ及びジグリセリド等が挙げられる。乾性油酸とポリオールの疎水性エステルは、重合場としての機能に加えて一時的な可塑剤として作用するとともに皮膜形成を促進する。しかしながら、乾性油酸とポリオールの疎水性エステルは揮発性でなく、空気への暴露によって、特に乾燥触媒（drying catalyst）の存在のもとで、乾性油構造の二重結合を通じてコポリマー鎖と結合することができる。

【0027】本発明のコポリマーは、ミニエマルジョンとして予備乳化されたモノマーを使用して低温での遊離基エマルジョン重合により調製される。コポリマーのプレエマルジョンは、界面活性剤、還元剤及び酸化状態を可逆的に変えることのできる化学種を含む水溶液中で調製される。プレエマルジョン中に鎖調節剤（chain regulator）が含まれてもよく、含まれることが好ましい。重合を開始させるために系に遊離基開始剤を導入する前に、プレエマルジョンを均質化し、そして好ましくは重合系の酸素を不活性ガスで置換する。

【0028】本発明のコポリマーを調製することに使用される界面活性剤の量及び型は特に重要ではない。適切な界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、及びそれらの組み合わせが挙げられる。アニオン界面活性剤の例としては、脂肪ロジン及びナフテン酸の塩、ナフタレンスルホン酸と低分子量ホルムアルデヒドの縮合生成物、適切な親水性-親油性バランスを有するカルボン酸ポリマー及びコポリマー、アルカリ又はアンモニウムアルキルスルフェート、アルキルスルホン酸、アルキルホスホン酸、脂肪酸、オキシエチル化アルキルフェノールスルフェート及びホスフェートが挙げられる。非イオン乳化剤の例としては、アルキルフェノールエトキシレート、ポリオキシエチレン化アルキルアルコール、アミンポリグリコール縮合物、変性ポリエトキシ付加物、長鎖カルボン酸エステル、変性末端アルキルアリアルエーテル、及びアルキルポリエーテルアルコールが挙げられる。使用される界面活性剤の量は典型的には全モノマーの合計質量を基準にして約 0.1 ~ 約 10 質量%である。

【0029】重合は、例えば過酸化水素、ベンゾイルペルオキシド、 t -ブチルヒドロペルオキシド、 t -ブチルペルオクトエート、過硫酸アンモニウム及び過硫酸アルカリのような遊離基開始剤により開始される。この開始剤は典型的には全モノマーの合計質量を基準にして約 0.05 質量% ~ 約 5 質量%のレベルで使用される。

【0030】開始剤を適切な還元剤及び酸化状態が可逆的に変わる化合物と組み合わせた酸化還元開始システムが使用される。還元剤の例としては、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、及び種々のアミンが挙げられる。酸化状態が可逆的に変わる適切な化合物としては、種々の金属イオン及びそれらの錯体、例えばエチレンジアミン四酢酸（EDTA）により錯化された鉄(III)イオン及び鉄(II)イオンが一般的な例である。可逆的に酸化状態が変わる適切な鉄(III)錯体の他の例はフェロセンである。還元剤は典型的には全モノマーの合計質量を基準にして約 0.5 ~ 約 10 質量%のレベルで使用される。酸化状態が可逆的に変わる化学種は典型的には全モノマーの合計質量の約 0.001 ~ 約 1.5 質量%の量で存在する。

【0031】連鎖移動剤又は鎖調節剤は、全モノマーの合計質量を基準にして約 0.001 ~ 約 5.0 質量%の量で使用されることが望ましい。鎖調節剤又は連鎖移動剤は、重合の間に少量で存在する場合に分子量を制御する剤である。典型的には、連鎖移動剤としては、例えば n -ドデシルチオール及び t -オクチルチオール等のアルキルチオールが挙げられる。例えば四臭化炭素等の特定のハロゲン化合物も有用である。連鎖移動剤は重合を停止させず、新たに鎖の成長を開始させる一方である 1 つの鎖を停止させる。全体的又は正味の効果は、所定量のモノマーから得られるポリマー鎖がより多くなり、平

均分子量がより小さくなることである。

【0032】乾性油酸と α 、 β -重合性不飽和酸の混合エステルは、全モノマーの合計質量の約5%~約90%を構成する。ヒドロキシル官能性モノマー（例えばヒドロキシエチルメタクリレート）及び/又はカルボン酸官能性モノマー（例えばアクリル酸）が使用される場合には、全ヒドロキシル官能性モノマーとカルボキシル官能性モノマーの合計質量が全モノマーの合計質量の約20質量%を超えないことが好ましい。

【0033】ミニエマルジョン重合の間に原粒子の中に重合場を固定するために使用される乾性油酸とポリオール疎水性のエステル又は部分エステルは、全モノマーの合計質量を基準にして約0.5~約50質量%の量で存在することが好ましい。疎水性のエステル及び部分エステルは、共重合の間にコポリマー中に含まれないために、モノマー合計量に含まれない。従って、重合完了後、得られる水性分散体は、分散体中のコポリマーの合計質量を基準にして約0.5~約50質量%の乾性油酸とポリオールとの疎水性エステル又は部分エステルを含む。

【0034】重合を行うのに好ましい温度は選ばれるモノマーに依存する。しかしながら、ミニエマルジョン重合は好ましくは40℃未満、典型的には約5℃~約30℃、最も好ましくは約5℃~約15℃の温度で行われる。

【0035】得られるエマルジョンコポリマーは、塩基性水酸化物又はアミンにより最終pHが5よりも高くなるように、好ましくは約7~約9となるように中和されることが好ましい。得られるコポリマーは比較的広い多ノード分子量分布（multi-nodal molecular weight distribution）を有し、典型的にはかなりの分画の低分子量コポリマーを含むことが確認された。好ましくは、水性分散体中のコポリマー分子の約1%~約80%は約300~約3,000（すなわち、 $3,000 > M_n > 300$ ）の低分子量分画を有する。鎖調節剤が共重合の間に存在する場合に、低分子量コポリマーが形成される。低分子量コポリマーは、乾性油酸のポリオールエステル又は部分エステルの場合と同様に、コーティング組成物において融合補助作用（coalescing function）を果たすことができ、存在することが好ましい。低分子量コポリマー（約300~約3,000の分子量を有するもの）は、ラテックス配合物に典型的に添加して皮膜形成を促進する一時的な可塑剤として作用させる揮発性有機溶剤と同様に、凝集溶剤としてふるまう。しかしながら、2-ブトキシエタノール及び2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールモノイソブチレート等の典型的な凝集溶剤とは異なり、乾性油酸及び重合性不飽和カルボン酸の混合エステルの低分子量コポリマーは揮発性ではない。混合エステルの低分子量コポリマーは一時的な可塑剤としてふるまって皮膜形成を促進するが、コ

ポリマー鎖から出ている乾性油構造の二重結合を通じて、特に有機金属乾燥触媒の存在のもとで他のコポリマーと架橋することができる。

【0036】このコポリマー水性分散体を種々の水系ペイント、コーティング、インク、接着剤及びシーラントに使用できる。コポリマー及び乾性油酸とポリオールの疎水性エステル又は部分エステルの自動酸化的架橋及び硬化を促進させるために、コポリマーの水性分散体に乾燥触媒を添加することが好ましい。乾燥触媒（乾燥剤としても知られている）は概して有機金属化合物、典型的には例えばコバルトナフテネート等の遷移金属石鹸である。他の例としては、マンガン石鹸、鉛石鹸及びジルコニウム石鹸が挙げられる。コバルト石鹸、マンガン石鹸、鉛石鹸及びジルコニウム石鹸は、往々にして、それ自体は乾燥剤ではない他の金属石鹸、例えばカルシウム又はカリウム石鹸等と組み合わせられて使用される。

【0037】所望であれば、本発明の組成物に当該技術分野で周知の充填剤、増量剤、顔料及び他の添加剤を使用してもよい。

【0038】本発明の分散体は、適切に配合された場合に、短い乾燥時間等のビニル付加ポリマーの多くの特性を保持したまま、アルキド樹脂のように空気への暴露によって架橋及び硬化する皮膜を生じる。ラテックス組成物はスチール及び木材に対する着色又は非着色コーティングとして有用であり、連続皮膜を形成するために凝集溶剤を添加する必要がある。このコポリマーは、ゲル含有量が比較的低いこと、例えば0~約75質量%であることを特徴とする。この低いゲル含有量は、米国特許第5,750,751号に記載されている非常にゲル化したコポリマーと、本発明のコポリマーを区別するものである。米国特許第5,750,751号に記載されている非常にゲル化したコポリマーは、連続皮膜を形成するために凝集溶剤を必要とする（米国特許第5,750,751号の実施例4と本明細書の比較例1を参照）。

【0039】本発明の組成物は、コポリマーの低分子量成分がそれ以外のより高分子量のコポリマー成分と同じ組成を有するが、乾性油官能基に富むという点でさらに区別される。コポリマーの低分子量成分は過渡的な不揮発性可塑剤として機能し、コーティングを堆積し、次いで乾燥触媒の存在下、空気への暴露によって残りのコポリマーを硬化させる場合に、なめらかな連続の皮膜の形成を促進する。そのような低分子量成分は凝集溶剤と同様な役割を果たすが、分子量が大きすぎて揮発できないものであり、乾燥及び硬化プロセスの間又は乾燥及び硬化プロセスの前に環境にほとんど又は全く蒸気を放出しない。

【0040】分散体は、乾燥触媒と組み合わせられると、スチール又は木材基材にコーティングされた場合に、透明な保護作用のある架橋した皮膜を形成する。特別な添加剤又は顔料が存在していなくても、水分に暴露される

未処理基材上にコーティングされた場合の錆生成を防止する。乾性油酸の混合エステルと重合性 α 、 β -不飽和酸からなるモノマーを使用せずに同じように調製された比較用組成物は、同じ条件のもとで甚だしい錆生成を示した。本発明のラテックスは、木材基材に適用された場合に、耐摩擦性のなめらかな表面を与え、透明ラテックスコーティングを木材に適用した場合に往々にして見られるコーデュロイ状の表面を生じる粒子の成長はない。

【0041】

【実施例】以下の例により本発明をより詳細に示す。こ
れらの例は例示を目的としたもので、本発明の範囲を限

溶液A、油相：

| 成 分 | 質 量 (g) |
|-------------------|---------|
| フェロセン | 0.0047 |
| メタクリル酸 | 0.500 |
| ドデカンチオール | 0.500 |
| 2-アクリロキシエチルソイエート* | 4.6 |
| 1, 2-エチレンジソイエート | 1.0 |
| 2-ヒドロキシエチルソイエート | 1.4 |
| ブチルアクリレート | 7.00 |
| メチルメタクリレート | 14.00 |

* 部分エステル2-ヒドロキシエチルソイエートをアクリル酸により
エステル化する米国特許第 5,750,751号に記載の方法に従って調製。

【0043】

溶液B、界面活性剤：

【表2】

| 成 分 | 実際の質量 (g) | 溶液質量 (g) |
|--------------------------|-----------|----------|
| Aerosol OT (商標)*、10%水溶液 | 0.80 | 8.0 |
| Triton X-405(商標)**、7%水溶液 | 0.43 | 6.2 |
| 脱イオン水 | 35.0 (合計) | |

* Aerosol OT：ナトリウムジオクチルスルホスクシネート、

** Triton X-405：ポリオキシエチレン (DP~40) イソオクチルフェニル
エーテル

【0044】

溶液C、還元剤：

40 【表3】

| 成 分 | 質 量 (g) |
|-----------------------|---------|
| ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート | 0.40 |
| 脱イオン水 | 5.00 |

【0045】

【表4】

定するものであると解釈されるべきではない。

実施例1

2-アクリロキシエチルソイエートのミニエマルジョン
共重合を従来の方法で開示されているものよりかなり
低い温度で行った。コポリマーはゲルフリー (gel-free)
であり、共重合した2-アクリロキシエチルソイエ
ートに富む低分子量部分を含んでいた。以下の溶液を調
製した：

【0042】

【表1】

10

溶液D、開始剤：

| 成 分 | 質 量 (g) |
|----------------------|---------|
| ト-ブチルヒドロペルオキシド (70%) | 0.40 |
| 脱イオン水 | 5.00 |

【0046】溶液A及びBを一つにして攪拌により分散させ、冷却し、次に1/4インチプローブを備えた600W超音波分散装置を出力19%で動作させることにより供給される超音波を用いて2.0分間均質化した。次に、溶液Cを添合し、超音波均質化をさらに0.50分間続けた。得られたエマルジョンを、温度計、攪拌機、コンデンサー、注入口並びに窒素用流入口及び流出口を備えた反応器に移した。約300rpmで攪拌しながら、温度を10℃に保ちつつエマルジョンを窒素でパージした。約20分後、時々外部氷浴を使用することにより10~12℃の間の温度を維持しながら約1時間にわたって、溶液Dをおよそ10%分ずつ注入した。次に、窒素下で攪拌しながらエマルジョンを室温(20.5℃)に昇温させた。エマルジョンから採取した少量の試料が39.5%の固形分を有することを確認した(100%のモノマー転化率は40.4%の固形分をもたらす)。窒素下さらに18時間攪拌しても固形分に変化はなかった。エマルジョンから水が若干蒸発したことに帰因して無視できるほど微量の凝塊が形成された。この水の蒸発は重合の間に起こった。そうでない場合には、凝塊の生成はなく、得られたエマルジョンについてクリーニング又は不安定化を暗示するものはなかった。攪拌しながら酸化アンモニウムを徐々に添加することによりpHを8.5~9に調節した。

【0047】光散乱測定から、平均粒径について数分布が61.9nm及び体積分布が87.7nmであること

| 成 分 | 質量% | M _n * | M _w * | 分 布 |
|---------|------|------------------|------------------|---------|
| 全コポリマー | - | 4,130 | 513,000 | 広い、多ノード |
| ヘキサン可溶性 | 16.9 | 1,250 | 6,290 | 広い、多ノード |
| ヘキサン不溶性 | 83.1 | 15,200 | 401,000 | 広い、2ノード |

* ポリスチレン標準により校正された混合CPL 5μmゲルを充填した2つのカラムと屈折率検出器を備えたWatersシステムを用いてSECにより求めた。移動相はテトラヒドロフランであった。

【0049】比較例1

この比較例は、Schork等の共重合法を改良した高温ミニエマルジョン共重合により調製されたという点で実施例1に記載のものに類似するコポリマーを例示する。過剰な増粘を避けるために、最終的なエマルジョンは実施例

が示された。エマルジョンからキャストされた乾燥皮膜は連続的で透明であった。アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン又はトルエン中に完全に分散させた皮膜は残留ゲルを残さなかった。攪拌しながら40mlのメタノールに4.89gのエマルジョンを滴下添加することによりコポリマーを単離した。分離したフロック(floc)をメタノールにより2回すすぎ、室温で2時間真空乾燥させると、1.60gの固形物が得られた。この固形物は、その1.09gを40mlのテトラヒドロフランに溶解させ、そしてその溶液を攪拌しながら170mlのヘキサンに滴下添加することによりヘキサン可溶性部分とヘキサン不溶性部分にさらに分離した。沈殿物をデカンテーションにより分離し、ヘキサンにより2回洗浄した。上澄みヘキサンと洗浄液を組み合わせ、そして溶剤を蒸発させると、残渣が残った。ヘキサン可溶性部分及びヘキサン不溶性部分を40℃で真空乾燥させると、0.873gのヘキサン不溶性部分と0.178gのヘキサン可溶性部分が得られた。全ポリマー又はヘキサン不溶性部分よりも強いバンドを大豆存在物に対応する3005cm⁻¹ [cis-HC=CH、CH伸縮]及び723cm⁻¹ [(CH₂)_n、横ゆれ、n>6]にヘキサン可溶性部分が示したことを除き、これらの部分の赤外(FTIR)スペクトルは同様であった。単離したコポリマーの分子量：

【0048】

【表5】

1のものよりも希釈度が高かった。次の溶液を調製した。

【0050】

【表6】

| 成 分 | 質 量 (g) |
|------------------|---------|
| トルエン中50%コポリマー溶液* | 3.9 |
| ドデカンチオール | 0.9 |
| アクリル酸 | 1.1 |
| 2-アクリロキシエチルソイエート | 14.3 |
| 1, 2-エチレンジソイエート | 4.1 |
| 2-ヒドロキシエチルソイエート | 5.6 |
| メチルメタクリレート | 24.0 |

【 0 0 5 1 】

【表 7】

| 成 分 | 量 (ml) | 実際の質量 (g) |
|-----------------------|-----------|--------------|
| 10% Makon-10 | 7.0 | 0.70 |
| 脱イオン水 | 42.4 | 61.6 |
| その後に加えられた 4 % 過硫酸カリウム | 10.2 | 0.41 |
| その後に加えられた水と水酸化アンモニウム | | 124.5 |

【0052】攪拌しながら溶液Bに溶液Aを加えた。次に、得られた粗製エマルジョンを、氷浴内で冷却しながら超音波（1/4インチプローブ、出力20%、10分間）により均質化した。次に、5.1mlの4%過硫酸カリウム溶液を加え、混合物を250mlフラスコに移し、攪拌しながらアルゴンによりフラッシュした。フラスコに栓をし、次いで80℃の油浴に浸し、攪拌しながら油浴に1時間浸したままとし、次に86℃にしてさらに2.5時間攪拌した。さらに5.1mlの4%過硫酸カリウム溶液を加え、攪拌をさらに2.5時間続けた。その間にもとの流体エマルジョンは増粘した。粘稠分散体を、120mlの水及び4.5mlの水酸化アンモニウムと混ぜ合わせ、続いて前述の条件のもとで超音波均質化することにより薄めて流体エマルジョンとした。これによって、凝塊を実質的に含まない流体エマルジョン

【0054】比較例2

【 0 0 5 5 】

【表 8】

A、油 相：

| 成 分 | 質 量 (g) |
|------------|---------|
| フェロセン | 0.005 |
| メタクリル酸 | 0.500 |
| ブチルアクリレート | 14.00 |
| メチルメタクリレート | 14.00 |

【0056】

【表 9】

B、界面活性剤溶液：

| 成 分 | 実際の質量 (g) | 溶液の質量 (g) |
|----------------------------|-----------|-----------|
| Aerosol OT (商標)*、10%水溶液 | 0.80 | 8.0 |
| ナトリウムラウリルスルフェート、 10%水溶液 | 0.60 | 6.0 |
| 脱イオン水 | 35.0(合計) | |

* Aerosol OT：ナトリウムジオクチルスルホスクシネート

【0057】

【表 10】

C、還元剤溶液：

| 成 分 | 質 量 (g) |
|-----------------------|---------|
| ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート | 0.40 |
| 脱イオン水 | 5.00 |

【0058】

【表 11】

D、開始剤溶液：

| 成 分 | 質 量 (g) |
|----------------------|---------|
| t-ブチルヒドロペルオキシド (70%) | 0.40 |
| 脱イオン水 | 5.00 |

【0059】溶液A及びBを一つにして攪拌し、冷却し、次に1/4インチプローブを備えた600W超音波分散装置を出力20%で動作させることにより供給される超音波を用いて15秒間均質化した。エマルジョンを、実施例1に記載の反応器に移し、その系を窒素によりフラッシュするとともに外部氷浴により温度を14℃に調節した。攪拌及び窒素の低速パージを続けながら、3.30mlの溶液Cを注入し、続いて0.5mlの溶液Dを注入した。攪拌を続けながら、氷浴による外部冷却によって、温度を34℃にした。温度を徐々に20℃まで下げ、0.5mlのDを再び注入した。この際にさらなる発熱は起きず、溶液C及びDの残りを加えた。系を室温、窒素下に一晚放置し、そして少量の試料で求められた固形分は41.3%であった(100%のモノマー転化率は41.9%の固形分をもたらす)。エマルジョンのpHを中性に調節すると、エマルジョンは半透明

になった。凝塊は実質的に存在せず、エマルジョンから得られた乾燥皮膜は連続的で、透明であり、慣用的な溶剤に溶解した。

【0060】実施例2

ドデカンチオール鎖調節剤を使用しなかった点を除き、実施例1に記載のものと同一モノマー組成物及び重合手順を使用し、得られた安定なエマルジョンは固形分が41.8%であった。重合温度は14℃であった。得られたコポリマーのゲル含有量は70.4%であった。

実施例3

この例は、さらに、種々の組成のコポリマーのゲル含有量に及ぼす鎖調節剤であるドデカンチオールの影響を示すものである。次の溶液を調製した。

【0061】

【表 12】

A、油相：

| 成 分 | 質 量 (g) |
|-------------------|---------|
| フェロセン | 0.0052 |
| メタクリル酸 | 0.50 |
| ドデカンチオール | 1.0 |
| 2-アクリロキシエチルソイエート* | 9.2 |
| 1, 2-エチレンジソイエート | 1.9 |
| 2-ヒドロキシエチルソイエート | 2.9 |
| メチルメタクリレート | 14.00 |

* 部分エステル2-ヒドロキシエチルソイエートをアクリル酸により
エステル化する米国特許第 5,750,751号に記載の方法に従って調製。

【0062】

【表13】

B、界面活性剤溶液：

| 成 分 | 実際の質量 (g) | 溶液の量 (g) |
|----------------------------|-----------|----------|
| Aerosol OT (商標)*、10%水溶液 | 0.80 | 8.0 |
| ナトリウムラウリルスルフェート、 10%水溶液 | 0.60 | 6.0 |
| 脱イオン水 | 35.0 (合計) | |

* Aerosol OT：ナトリウムジオクチルスルホスクシネート、

** Triton X-405：ポリオキシエチレン (DP~40) イソオクチルフェニル
エーテル

【0063】

【表14】

C、還元剤溶液：

| 成 分 | 質 量 (g) |
|-----------------------|---------|
| ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート | 0.40 |
| 脱イオン水 | 5.00 |

【0064】

【表15】

D、開始剤溶液：

| 成 分 | 質 量 (g) |
|----------------------|---------|
| t-ブチルヒドロペルオキシド (70%) | 0.40 |
| 脱イオン水 | 5.00 |

【0065】実施例1に記載の手順に従った。溶液Dを1時間にわたってプレエマルジョンに供給する際に温度を $10 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った。次に、得られたエマルジョンをアルゴンによりフラッシュし、徐々に室温まで昇温させ、そして一晩 (18時間) 放置した。採取した少量の試料から39.9%の固形分が示された (100%のモノマー転化率は41.2%の固形分をもたらす)。水酸化アンモニウムによりpHを9.0に調節し、そして得られたエマルジョンをアルゴンのもとで貯蔵した。エマ

ルジョンの少量から得られた乾燥キャスト皮膜はトルエン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン及びクロロホルムに完全に分散し、ゲル残渣を残した。SECから多ノードの広い分子量分布が得られた。 M_n は1649、 M_w は569、195であった。

【0066】実施例4

半分の量のドデカンチオールを使用し規模を64%にした点を除いて実施例3と同じ手順及びモノマー組成物を使用し、固形分40.3%の安定なエマルジョンが得ら

れた。

【0067】実施例5

この実施例は、揮発性融合助剤を加えずにラテックスから予想外の連続皮膜形成を例示するものである。請求の範囲に記載の組成物が、乾燥触媒の存在下、室温で架橋及び硬化することも例示する。

【0068】実施例1で調製されたエマルジョン3.10gに0.055gのCobalt Hydrocure (商標) (6% Co) を混合しながら転化した。一部をアルミニウム皿に入れ、開放空气中室温で乾燥させた。3日後、得られた皮膜は透明で柔軟なものになり、そして本来のゲルフリーコポリマーは、不溶性ゲル含有量が62.2%になるまで架橋した。

【0069】実施例1のエマルジョン10.00g、0.0665gのCobalt Hydrocure (商標) 及び0.0325gのZirconium Hydrocure (商標) (12% Z

r) の混合物をドローダウンバー (draw down bar) を用いて2枚の3×6インチ未処理冷間圧延スチールパネル上に5ミル (127 μm) 湿潤皮膜としてコーティングし、そして空気に暴露しながら室温で乾燥させた。凝集溶剤は存在しなかった。水のほとんどが蒸発するのに要する時間である0.5時間以内に、透明な連続皮膜が形成され、この皮膜は不粘着性である一方で基材に付着していた。同様に実施例2、3及び4から得られたエマルジョンの透明コーティングを調製し、同じ条件のもとで乾燥させた。それらのコーティングは、実施例1から得られたものと同様な外観を呈した。

【0070】空气中室温でコーティングをエージングさせつつ種々の時間での鉛筆硬度を求めた。

【0071】

【表16】

| 下記実施例からのエマルジョン | 乾燥皮膜の厚さ | 1日 | 10日 | 20日 | 32日* |
|----------------|------------------------------|-----|-----|-----|------|
| 実施例1 | 0.88±0.03ミル [22.4±0.8 μm] | 8B | 3B | 2B | B |
| 実施例2 | 0.57±0.10ミル [14.5±2.5 μm] | >8B | 4B | 2B | B |
| 実施例3 | 0.57±0.05ミル [14.5±1.3 μm] | 8B | 4B | 4B | 2B** |
| 実施例4 | 0.45±0.06ミル [11.4±1.5 μm] | 8B | 4B | 2B | B |

* この時間の後の硬さの変化はわずか

** 引掻きというよりも、フレーキング及び付着力の低下のために破損

【0072】比較例5

(a) 2-アクリロキシエチルソイエートが存在しない比較例2に記載のエマルジョンを使用して実施例5におけるものと同様に2枚のスチールパネルをコーティングした。それらも急速乾燥させると、連続的で透明な付着性コーティングが得られたが、フラッシュラスタイングが顕著であった。(b) 比較例1から得たエマルジョンによる連続皮膜も同様に調製したが、連続皮膜を得るためには10% (固形物を基準) の凝集溶剤、すなわち2-ブトキシエタノールを必要とした。

【0073】実施例6

この例は実施例5において調製された皮膜の予想外の保護的性質を例示するものである。32日間の乾燥期間後、実施例5及び比較例5の各エマルジョンから調製されたパネルを室温の静止水道水中に一晩浸した。実施例5から得られたパネルは被覆領域に錆はなく、実施例3及び4から調製されたエマルジョンをもとにして得られたパネルは皮膜生成後、若干のふくれ (blistering) 及び部分的剥離を示した。きわめて対照的なことに、エマルジョンの調製に2-アクリロキシエチルソイエートを使用しなかった比較例5Aから得られたパネルの被覆領

域で錆の生成が非常に顕著であった。

【0074】実施例7

木材に対する保護コーティングとしての有用性をさらに示す。予想外の利点は、ラテックスが光沢のある耐摩耗性皮膜を形成することに揮発性の融合助剤の添加を必要としないことである。

【0075】実施例5のラテックスを3インチ×6と1/8インチのカバ材ブライウッドパネル上に透明コーティングとしてはけ塗りした。最初のコートに先立って、パネルにまず#180サンドペーパーをかけ、次に#320サンドペーパーをかけ、続いて濾過空気ジェット内で清浄にした。コーティング及び4~18時間の乾燥後、パネルに#320サンドペーパーをかけ、空気ジェット内で清浄にし、そして第3のコートを適用した。1つの場合において、4つのコートを同じ方式で適用した。それによって、木目模様及び木目色調を示すとともに溶剤系ラッカーの多数回コート後に予測されるような外観を示す非常に滑らかで光沢のある表面が得られた。皮膜の特徴を次の表に示す。

【0076】

【表17】

| 下記実施例からのラテックス | 観 察 結 果 |
|---------------|---------------------------------|
| 実施例 1 * | なめらかな光沢のある表面、木目外観、往復摩擦試験に合格** |
| 実施例 2 | なめらかな光沢のある表面、木目外観、往復摩擦試験に合格** |
| 実施例 3 | なめらかな光沢のある表面、木目外観、往復摩擦試験に不合格*** |
| 実施例 4 | 低光沢、往復摩擦試験に合格* |

* 3層が実施例 1 からのラテックスから調製されたものであり、最後の 1 層が実施例 2 からのラテックスから調製されたものである 4 層コート。

** スクラビングをシミュレート。5%ナトリウムラウリルスルフェートを浸み込ませたチーズクロスで頭を覆った 24オンス丸頭ハンマーの頭で荷重をかけながら同じ軌道で 2つの方向でコーティングパネルを摩擦した。200回の往復摩擦後に目に見える摩擦の跡又は基材に損傷がなかった場合にコーティングを合格とした。

*** 80~100 回の摩擦で基材が摩耗した。

20

【0077】実施例 8

メチルメタクリレートに代わり他のビニルモノマーであるスチレンの使用を例示する。鎖調節剤は使用しな

った。次の溶液を調製した。

【0078】

【表 18】

| 成 分 | 質 量 (g) |
|-------------------|---------|
| フェロセン | 0.0507 |
| メタクリル酸 | 0.52 |
| 2-アクリロキシエチルソイエート* | 4.1 |
| 1, 2-エチレンジソイエート | 2.2 |
| 2-ヒドロキシエチルソイエート | 0.7 |
| ブチルアクリレート | 7.0 |
| スチレン | 14.0 |

* 部分エステル 2-ヒドロキシエチルソイエートをアクリル酸によりエステル化する米国特許第 5,750,751号に記載の方法に従って調製。

【0079】

【表 19】

溶液 B、界面活性剤：

| 成 分 | 実際の質量 (g) | 溶液の質量 (g) |
|----------------------------|-----------|-----------|
| Aerosol OT (商標) *、10%水溶液 | 0.80 | 8.0 |
| Triton X-405 (商標) **、7%水溶液 | 0.42 | 6.0 |
| 脱イオン水 | 35.0 (合計) | |

* Aerosol OT：ナトリウムジオクチルスルホスクシネート、

** Triton X-405：ポリオキシエチレン (DP~40) イソオクチルフェニルエーテル

【0080】

50

【表 20】

溶液C、還元剤：

| 成 分 | 質 量 (g) |
|-----------------------|---------|
| ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート | 0.40 |
| 脱イオン水 | 5.00 |

【0081】

【表21】

溶液D、開始剤：

| 成 分 | 質 量 (g) |
|----------------------|---------|
| t-ブチルヒドロペルオキシド (70%) | 0.40 |
| 脱イオン水 | 5.00 |

【0082】実施例1におけるのと同じ一般手順及び装置を使用した。溶液A、B及びCと一緒に攪拌し、粗製エマルジョンを冷却し、そして超音波を用いて3分間均質化した。反応器を窒素でフラッシュしながら400rpmで攪拌しながら3/4時間にわたって0.5mlずつ溶液Dを注入した。このときの初期温度は16℃であった。添加の間に一時的に氷浴を使用して温度を25～27℃に保った。添加完了後、窒素ブランケットをアルゴンに置き換え、系を室温（22℃）に72時間保った。この間にエマルジョンから少量の試料を時々採取した。24時間後、共重合が不完全であることが明らかであったため、水1.05g中の0.0985gのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートと0.06gの

t-ブチルヒドロペルオキシドを注入した。71時間後、ナトリウム含有量は37.6%であり、このナトリウム含有量はその後変化しなかった（最大転化率であると固形分は39.6%となる）。エマルジョンは凝塊を実質的に含まず、単離されたゲル含有量は60.7%であった。エマルジョンのキャスト皮膜は透明で、密着性のあるものであり、ゴム状であった。

【0083】上記の態様はたんに本発明の好ましい態様である。本発明の真意及び均等物に関する見解を含む特許法の原則に従って解釈されるべき特許請求の範囲に記載されているようなより広い態様から逸脱することなく種々の変更及び改良を加えることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

Z

109/00

109/00

123/02

123/02

125/04

125/04

127/02

127/02

133/02

133/02

133/04

133/04

133/06

133/06

133/24

133/24

// (C 0 8 L 101/00

99:00)